

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-056479

(43)Date of publication of application : 31.03.1984

(51)Int.Cl.

C09K 11/465

// C09K 11/24

G21K 4/00

H01J 29/20

H01J 29/38

H01J 31/50

(21)Application number : 57-166320

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

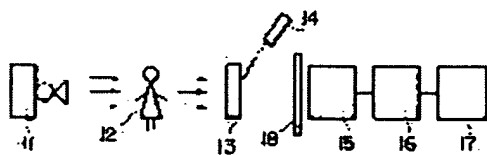
(22)Date of filing : 24.09.1982

(72)Inventor : TAKAHASHI KENJI  
NAKAMURA TAKASHI

## (54) RADIATION IMAGE CONVERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an image with a good conversion efficiency by exciting with near-IR rays and allowing to emit in near UV rays with the high luminance, by using a particular accumulative phosphor in the radiation image conversion utilizing a stimulative phosphor.  
CONSTITUTION: By irradiating an object 12 with light from a radiation source 11, a latent image is formed on a radiation image conversion panel 13. Then the fluorescence corresponding to said latent image is produced by light emitted from a light source 14 and displayed through a filter 18, a photoelectric converter 15, and an image regenerator 16 on an image display device 17. In said method, an accumulative phosphor contg. an  $\text{Eu}^{2+}$ -activated compound halide phosphor of the formula (wherein X, X' are each Cl, Br; x, a are each 0W2) (e.g.,  $\text{BaFBr} \cdot 10\text{-}3\text{NaBr} \cdot 10\text{-}3\text{Eu}^{2+}$ ) is used and the latent image



formed is excited by light of 450W1,100nm in wavelength.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—56479

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 K 11/465  
 // C 09 K 11/24  
 G 21 K 4/00  
 H 01 J 29/20  
 29/38  
 31/50

識別記号

庁内整理番号  
 7215—4H  
 7215—4H  
 6656—2G  
 6680—5C  
 7170—5C  
 7170—5C

④ 公開 昭和59年(1984)3月31日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 10 頁)

## ⑭ 放射線像変換方法

① 特 願 昭57—166320

② 出 願 昭57(1982)9月24日

⑦ 発 明 者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
 8番地富士写真フイルム株式会

社内

⑧ 発 明 者 中村隆

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
 8番地富士写真フイルム株式会  
 社内

⑨ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
 南足柄市中沼210番地

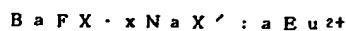
## 明細書

## 1. 発明の名称

放射線像変換方法

## 2. 特許請求の範囲

次式



(但し X および X' はいずれも Cl、Br および I のうちの少なくとも 1 種であり、x および a はそれぞれ  $0 < x \leq 2$  および  $0 < a \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

で表される 2 価のユーロピウム付活複合ハロゲン化物蛍光体を含む蓄積性蛍光体に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、しかる後この蛍光体を 450 乃至 1100 nm の波長領域の電磁波で励起して蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

## 3. 発明の詳細な説明

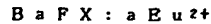
本発明は放射線像変換方法、さらに詳しくは輝尽

性蛍光体を利用した放射線像変換方法に関する。

従来放射線像を画像として得るのには、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する写真フイルムと X 線増感紙を用いる、いわゆる放射線写真法が利用されているが、この方法で得られる放射線像よりも画像の鮮鋭度や解像力が優れた放射線像を得ることのできる放射線像変換方法の 1 つとして、米国特許第 3,859,527 号、同 4,236,264 号明細書、特開昭 55-163472 号、同 55-116340 号公報等に記載されている方法が注目されている。この放射線像変換方法は蓄積性蛍光体 (放射線を照射した後、可視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起すると発光を示す蛍光体。ここで放射線とは X 線、α 線、β 線、γ 線、高エネルギー中性子線、電子線、真空紫外線、紫外線等の電磁波あるいは粒子線をいう。) を利用するもので、被写体を透過した放射線を蓄積性蛍光体に吸収せしめ、しかる後蓄積性蛍光体を可視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起し、輝尽性蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光 (輝尽発光) として放出せしめ、

この蛍光を検出して画像化するものである。

従来、弗化ハロゲン化物蛍光体の1種として次式、



(但しXはCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種であり、aは $0 < a \leq 0.2$ なる条件を満たす数である。)

で表される2価のユーロピウム付活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体が知られている。この蛍光体はX線、紫外線、電子線等で励起されると高輝度の近紫外発光(瞬時発光)を示し、特にX線増感紙用蛍光体として実用に供されているが、この蛍光体はまた高輝度の輝尽発光を示す。すなわち、この蛍光体は放射線の照射を受けた後450乃至1100nmの波長領域の電磁波で励起されると高輝度の近紫外発光を示す。従ってこの蛍光体は上記放射線像変換方法に使用することができる(米国特許第4,239,968号参照)。

ところで上記放射線像変換方法が医療診断を目的とするX線像変換に用いられる場合には、患者の被曝線量を少なくするためにその方法では

だけ高感度であるのが望ましく、従ってその方法に用いられる蓄積性蛍光体は輝尽による発光輝度ができるだけ高いのが望ましい。このような点から、上記BaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体を使用する放射線像変換方法についてもその感度の向上が望まれており、従ってBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝尽による発光輝度の向上が望まれている。

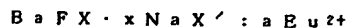
本発明は上述のような状況の下で行われたものであり、上記BaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体よりも輝尽による発光輝度の高い蛍光体を蓄積性蛍光体として使用することにより、BaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体を使用する放射線像変換方法よりも感度の高い放射線像変換方法を提供することを目的とする。

本発明者等は上記目的を達成するためにBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝尽による発光輝度の改良について種々の研究を行ってきた。その結果、BaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の母体である弗化ハロゲン化バリウム(BaFX)と、ハロゲン化ナトリウム(NaX')、但しX'はCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種である)とからなる複合ハロゲン化物を母体と

3

し、この母体を2価のユーロピウムで付活した新規な蛍光体は、放射線の照射を受けた後450乃至1100nmの波長領域の電磁波で励起されると従来のBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体よりも高輝度の近紫外発光を示すことを見出し本発明を完成させるに至った。

本発明の放射線像変換方法は、次式、



(但しXおよびX'はいずれもCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種であり、xおよびaはそれぞれ $0 < x \leq 2$ および $0 < a \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表される2価のユーロピウム付活複合ハロゲン化物蛍光体を含む蓄積性蛍光体に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、しかる後この蛍光体を450乃至1100nmの波長領域の電磁波で励起して蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光体を検出することを特徴とする。

本発明の放射線像変換方法に使用される上記2価のユーロピウム付活複合ハロゲン化物蛍光体は従来のBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体と同様にX線等の放射線

の照射を受けた後450乃至1100nmの波長領域の電磁波で励起されると近紫外発光を示すが、この輝尽による発光の輝度はBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体よりも高い。

従って本発明の放射線像変換方法はBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体を使用する放射線像変換方法よりも高感度である。なお上記2価のユーロピウム付活複合ハロゲン化物蛍光体のうちでも上記式のx値が $10^{-5} \leq x \leq 5 \times 10^{-1}$ の範囲にある蛍光体は輝尽による発光輝度が特に高く、従ってx値がこの範囲にある蛍光体を使用する本発明の放射線像変換方法は特に高感度である。また、NaX'のうちではNaIとNaBrが輝尽による発光輝度を特に高く、更にNaIを用いれば蓄積された放射線エネルギーが励起前の経時によって減少する度合(以下フエーディングという)が少なくできるので特に好ましい。

また上記式の好ましいa値の範囲は $10^{-3} \leq a \leq 10^{-1}$ である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の放射線像変換方法に使用される2価のユ

4

5

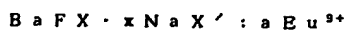
6

ーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体は例えば以下に述べる製造方法によって製造される。

まず蛍光体原料としては

- i) 弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ )、
- ii) 塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ )、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2$ ) および沃化バリウム ( $\text{BaI}_2$ ) のうちの少なくとも1種、
- iii) 塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) および沃化ナトリウム ( $\text{NaI}$ ) のうちの少なくとも1種、および
- iv) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等の3価ユーロビウムの化合物

が用いられる。この4つの蛍光体原料を用いて化学量論的に



(但しX、X'、xおよびaは前述と同じ意義を有する)

なる式で表される蛍光体原料混合物を調製する。蛍光体原料混合物は上記4つの蛍光体原料を単に混合することによって調製してもよいし、あるいは上記

i) の  $\text{BaF}_2$  と上記 ii) のハロゲン化バリウムを用いてあらかじめ  $\text{BaFX}$  を生成せしめ、しかる後この  $\text{BaFX}$  に上記 iii) のハロゲン化ナトリウムおよび上記 iv) の付活剤原料を混合することによって調製してもよい。後者の蛍光体原料混合物調製方法において、 $\text{BaF}_2$  とハロゲン化バリウムから  $\text{BaFX}$  を生成せしめるのには公知の種々の方法が採用される。例えば  $\text{BaFX}$  は  $\text{BaF}_2$  とハロゲン化バリウムとを混合し、得られる混合物を  $100^\circ\text{C}$  以上の温度で数時間加熱することによって容易に生成せしめることができる(乾式法、特公昭51-28591号参照)。また  $\text{BaFX}$  は  $\text{BaF}_2$  の懸濁液にハロゲン化バリウムの溶液を加え、好ましくは減圧下、加温しながら攪拌し、水分を徐々に蒸発乾固せしめる操作によっても容易に生成せしめることができる(湿式法、特開昭51-61499号参照)。なお上記乾式法および湿式法のいずれにおいても、反応系中に付活剤原料を介在させることによって  $\text{BaFX}$  の生成と同時に  $\text{BaFX}$  と付活剤原料との均一な混合をも達成することができる。いずれの蛍光

7

体原料混合物調製方法においても、 $\text{BaF}_2$ 、ハロゲン化バリウム、ハロゲン化ナトリウムおよび付活剤原料、あるいは  $\text{BaFX}$ 、ハロゲン化ナトリウムおよび付活剤原料は十分に混合される。混合は乳鉢、ボールミル、ロッドミル等の通常の混合機によって行われる。

次に得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は  $600$  乃至  $1000^\circ\text{C}$  が適当である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、一般には1乃至6時間が適当である。焼成雰囲気として少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気等の還元性雰囲気を使用し、それによって焼成過程において3価のユーロビウムを2価のユーロビウムに還元する。なお、上記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉砕し、しかる後焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、上記と同じ焼成条件で再焼成を行なってもよい。この場合、

9

8

焼成雰囲気として還元性雰囲気の代わりに窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気を使用してもよい。焼成後、得られる焼成物をほぐし、篩分け等蛍光体製造において一般に採用される各種操作によって処理して本発明の蛍光体を得る。

以上説明した製造方法などによって得られる次式、



(但しXおよびX'はいずれもCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種であり、xおよびaはそれぞれ  $0 < x \leq 2$  および  $0 < a \leq 0.2$  なる条件を満たす数である)

で表される2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体は、従来の  $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体と同様にX線の放射線の照射を受けた後  $450$  乃至  $1100\text{nm}$  の波長領域の電磁波で励起されると近紫外線発光を示す。そしてその輝度による発光の輝度は  $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体よりも高い。従ってこの蛍光体を使用する本発明の放射線像変換方法は  $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体を使用する放射線像変換方法よりも高感度である。第1図は本発明の放射線像変換方

10

法に使用される2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体の励起スペクトルを例示するものであり、管電圧80KVpのX線を照射された試料を用いて測定した $\text{BaFBr} \cdot 10^{-3}\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の励起スペクトルである。第1図から明らかなように、 $\text{BaFBr} \cdot 10^{-3}\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の励起可能な波長範囲は450乃至1100nmであり、特に450乃至750nmが最適励起波長範囲である。本発明の放射線像変換方法に使用される2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体の励起可能な波長範囲は蛍光体の組成によっても若干異なるが、一般には第1図に示された結果とほぼ同じ450乃至1100nmであり、最適励起波長範囲は450乃至750nmである。この範囲では蛍光体の温度を実質的に上昇させることなく励起できる。この励起可能な波長範囲および最適励起波長範囲は $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の励起可能な波長範囲および最適励起波長範囲にほぼ一致する。

第2図は本発明の放射線像変換方法に使用される

11

第3図の縦軸は $\text{BaFBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝度による発光輝度を100としたときの相対値で表わし、第4図の縦軸は $\text{BaFCe} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝度による発光輝度を100としたときの相対値で表している。第3図および第4図から明らかなように、 $x$ 値が $0 < x \leq 2$ の範囲にある本発明の放射線像変換方法に使用される $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体はそれぞれ $x$ 値が0である $\text{BaFBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaFCe} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示す。また $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体のいずれにおいても $x$ 値が $10^{-5} \leq x \leq 5 \times 10^{-1}$ の範囲にある蛍光体は特に発光輝度が高い。なお、第3図および第4図はそれぞれ $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体についての $x$ 値と輝度による発光輝度との関係を示すものであるが、母体構成成分であるハロゲン化ナトリウム

13

2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体の輝度による発光スペクトルを例示するものであり、 $\text{BaFBr} \cdot 10^{-3}\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、該蛍光体をHe-Neレーザー光(633nm)で励起することによって測定した発光スペクトルである。蛍光体の組成によっても若干異なるが、本発明の放射線像変換方法に使用される2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体は輝度によって第2図に示されるような近紫外発光を示す。そして該複合ハロゲン化物蛍光体の輝度による発光スペクトルは $\text{BaFX} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝度による発光スペクトルとほぼ同じである。

第3図および第4図はそれぞれ $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体および $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaBr} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、それら蛍光体をHe-Neレーザー(633nm)で励起した時の蛍光体の母体構成成分であるNaBrの量 $x$ 値(横軸)と輝度による発光輝度(縦軸)との関係を示すグラフであり、

12

の異なる $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaI} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体 $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaI} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体についても $x$ 値と輝度による発光輝度との関係はそれぞれ第3図および第4図とほぼ同じであった。また $\text{BaFBr} \cdot x\text{NaCl} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCe} \cdot x\text{NaCl} : 10^{-3}\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の $x$ 値と輝度による発光輝度との関係は第3図または第4図の各曲線ほど上に凸ではないが、 $10^{-5} \sim 2$ で輝度発光輝度が改良される関係を示した。さらに第3図および第4図はいずれも $\text{Eu}^{2+}$ 量 $a$ 値が $10^{-3}$ である蛍光体についての $x$ 値と輝度による発光輝度との関係を示すものであるが、 $a$ 値が変化した蛍光体についても $x$ 値と輝度による発光輝度との関係は第3図および第4図と同様の傾向にあることが確認された。

本発明の放射線像変換方法を概略図を用いて具体的に説明する。第5図において11は放射線発生装置、12は被写体、13は上記2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体を含む蓄積性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、14は該放射線像変換パネル中に蓄積された放射線潜像を蛍光とし

14

て放射させるための励起源としての光源、15は該放射線像変換パネルより放射された蛍光を検出する光電変換装置、16は15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、18は光源14からの反射光をカットし、放射線像変換パネル13より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。15以降は13からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第5図に示されるように、被写体12を放射線発生装置11と放射線像変換パネル13の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体12の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像（すなわち放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の蓄積性蛍光体層に吸収され、これによって該蛍光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが蓄積性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透

15

しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し画像表示装置17によってこの画像を表示する。

上記本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネルは上記2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体を適当な結合剤中に分散して含有する蓄積性蛍光体層を有する。蓄積性蛍光体層が自己支持性のものである場合には蓄積性蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には蓄積性蛍光体層は適当な支持体上に設けられて放射線像変換パネルが構成される。さらに通常は蓄積性蛍光体層の片面（支持体が設けられる面とは反対側の面）に該蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蓄積性蛍光体層と支持体とをより密接に接合させる目的で蛍光体層と支持体との間に下塗り層が設けられる場合もある。なお、上記のような構造を有する放射線像変換方法パネルは特開昭55-163500号に開示されているように着色剤によって着色されて

17

透過の蓄積像（一種の潜像）が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

すなわち、光源14から放射される励起光で放射線像変換パネル13の蓄積性蛍光体を走査してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像を蛍光として放射せしめる。先に述べたように、放射線像変換パネル3の蓄積性蛍光体層に用いられる2価のユーロビウム付活複合ハロゲン化物蛍光体の励起可能な波長範囲は450乃至1100nmであり、最適励起波長範囲は450乃至750nmであるので、励起光としては450乃至1100nm、好ましくは450乃至750nmの波長を有する電磁波が用いられる。この範囲（450～750nm）ならば蓄積性蛍光体層の温度を実質的に上昇させることなく励起できるので蛍光体および蛍光体層の温度変化による劣化が未然に防止できる。

上記励起光による励起によって蓄積性蛍光体層から放射される蛍光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル13の蓄積性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例

16

いてもよい（蓄積性蛍光体層が着色される場合には励起光入射側からその反対側に向かって着色度が次第に高くなるように着色されるのが好ましい）

また放射線像変換パネルの蓄積性蛍光体層には本発明の式  $BaFX \cdot xNaX' : aEu^{2+}$  蛍光体の他に、所望により公知の蓄積性蛍光体のうちで450～1100nmの波長領域の電磁波で輝尽による発光を示す蓄積性蛍光体が併用されてもよい。併用されるに好ましい公知の蓄積性蛍光体としては特開昭55-12144号に記されている希土類付活ランタンオキシハライド蛍光体、米国特許第4,236,078号、特開昭55-12143号、同55-12145号、同55-84389号、同56-2385号、同56-2386号、同56-74175号等に記されている希土類付活アルカリ土類金属フルオロハライド蛍光体などがある。

また放射線像変換パネルの蓄積性蛍光体層中に特開昭55-146447号に開示されているように白色粉体が分散されている。さらに、放射線像変換パネルは特開昭56-11393号あるいは

18

特開昭56-12600号に開示されているように蓄積性蛍光体層の励起光入射側とは反対の側に金属反射層あるいは白色顔料反射層が設けられていてもよい。このように着色剤あるいは白色粉末を使用することによって、また光反射層を設けることによって、鮮鋭度の高い画像を与える放射線像変換パネルを得ることができる。

本発明の放射線像変換方法において上記放射線像変換パネルの蓄積性蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、450乃至1100nmの波長領域にバントスペクトル分布をもった光を放射する光源の他にHe-Neレーザー光(633nm)、YAGレーザー光(1064nm)、ルビーレーザー光(694nm)、アルゴンレーザー(488nm)等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合には高い励起エネルギーを得ることができる。レーザー光の中でも特にHe-Neレーザー光を用いるのがより好ましい。

先に説明したように、本発明の放射線像変換方法に使用される2価のユーロビウム付活複合ハロゲン

化物蛍光体は従来のBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体よりも輝尽による発光輝度が高い。従って本発明の放射線像変換方法はBaFX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体のみを使用する放射線像変換方法よりも高感度である。

次に実施例によって本発明を説明する。

実施例1.

BaF<sub>2</sub> 175.5g (1モル)、BaBr<sub>2</sub> 297.1g (1モル)、NaBrO<sub>2</sub> 206g (2×10<sup>-3</sup>モル)およびEuBr<sub>3</sub> 0.783g (2×10<sup>-3</sup>モル)を秤取し、ボールミルを用いて十分に混合した。得られた蛍光体原料混合物を石英ボートに充填してチューブ炉に入れ焼成を行なった。焼成は1容量%の水素ガスを含む窒素ガスを流速280cc/分で流しながら900℃で2時間行なった。焼成後、石英ボートをチューブ炉から取り出し室温まで放冷した。得られた焼成物をボールミルを用いて粉砕した後、焼成物粉末を再び石英ボートに充填してチューブ炉に入れて2次焼成を行なった。2次焼成は窒素ガスを流速280cc/分で流しながら700℃で1時間行なった。2次焼成後、石英ボート

19

20

をチューブ炉から取り出して室温まで放冷し、得られた焼成物をほぐして篩にかけた。このようにしてBaFBr・10<sup>-3</sup>NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体を得た。

また、NaBrの代わりにNaClO<sub>2</sub> 117g (2×10<sup>-3</sup>モル)およびNaI 0.30g (2×10<sup>-3</sup>モル)をそれぞれ使用すること以外は上述と同様にしてBaFBr・10<sup>-3</sup>NaCl:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・10<sup>-3</sup>NaI:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体を製造した。さらにNaBrを使用しないこと以外は上述と同様にしてBaFBr・10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体を製造した。

次に上記4種類の蛍光体を用いて放射線像変換パネルを製造した。いずれの放射線像変換パネルも以下のようにして製造した。

まず蛍光体8重量部と硝化綿(結合剤)1重量部とを溶剤(アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液)を用いて混合し、粘度がおおよそ50センチストークスの塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム

(支持体)上に均一塗布し、一昼夜放置して自然乾燥することによって層厚が約300μの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとした。

次に得られた4種類の放射線像変換パネルの輝尽による発光輝度を測定した。この輝尽による発光輝度の測定は放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後、これをHe-Neレーザー光(633nm)で励起し、その蛍光体層から放射される蛍光を受光器(分光感度S-5の光電子増倍管)で受光することによって行なった。

BaFBr・10<sup>-3</sup>NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaFBr・10<sup>-3</sup>NaCl:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaFBr・10<sup>-3</sup>NaI蛍光体を用いた放射線像変換パネルはいずれも輝尽による発光輝度がBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体を用いた放射線像変換パネルの約2倍であった。なお、詳しい数値を下記第1表に示す。従ってそれら放射線像変換パネルを使用する本発明の放射線像変換方法はBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>蛍光体のみを用いた放射線像変換パネルを使用する放射線像変換方法に比べて約

21

22

2倍高感度である。

#### 実施例2.

螢光体原料としてBaF<sub>2</sub> 175.3g (1モル)、BaCl<sub>2</sub> 208.2g (1モル)、NaCl 0.117g (2×10<sup>-3</sup>モル) およびEuCl<sub>2</sub> 0.517g (2×10<sup>-3</sup>モル) を用いること以外は実施例1と同様にしてBaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaCl:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を製造した。またNaClの代わりにNaBr 0.206g (2×10<sup>-3</sup>モル) およびNaI 0.30g (2×10<sup>-3</sup>モル) をそれぞれもちいること以外は上記と同様にしてBaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体およびBaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaI:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を製造した。さらにNaClを使用しないこと以外は上記と同様にしてBaFCℓ:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を製造した。

次に得られた4種類の螢光体を用いて実施例1と同様にして放射線像変換パネルを製造した。その後得られた4種類の放射線像変換パネルの輝度による発光輝度を実施例1と同様にして測定した。

23

同様にして放射線像変換パネルを製造した。その後得られた3種類の放射線像変換パネルの輝度による発光輝度を実施例1と同様にして測定した。

下記第1表に示されるように、BaFBr・0.3NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体およびBaFBr・1.2NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルは輝度による発光輝度が実施例1のBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルのそれぞれ約1.7倍および約1.2倍であったが、NaBr量がより多いBaFBr・2.4NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルは輝度による発光輝度が実施例1のBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルの約0.7倍であった。従ってBaFBr・0.3NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体およびBaFBr・1.2NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルを使用する本発明の放射線像変換方法はBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体のみを用いた放射線像変換パネルを使用する放射線像変換方法に比べてそれぞれ約1.7倍および約1.

25

BaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaCl:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体、BaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体およびBaFCℓ・10<sup>-3</sup>NaI:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルはいずれも輝度による発光輝度がBaFCℓ:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルの2倍強であった。なお、詳しい数値は下記第1表に示す。従ってそれら放射線像変換パネルを使用する本発明の放射線像変換方法はBaFCℓ:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体のみを用いた放射線像変換パネルを使用する放射線像変換方法に比べて2倍強高感度である。

#### 実施例3

NaBrをそれぞれ61.7g (0.6モル)、247.0g (2.4モル) および493.9g (4.8モル) 用いること以外は実施例1と同様にしてBaFBr・0.3NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体、BaFBr・1.2NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体およびBaFBr・2.4NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を製造した。

次に得られた3種類の螢光体を用いて実施例1と

24

2倍高感度であるが、BaFBr・2.4NaBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体を用いた放射線像変換パネルを使用する放射線像変換方法はBaFBr:10<sup>-3</sup>Eu<sup>2+</sup>螢光体のみを用いた放射線像変換パネルを使用する放射線像変換方法に比べて約30%感度が低い。

26



第 1 表

パネルに使用した蛍光体	相対輝度
BaFBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	3 0 0
BaFBr : $10^{-3}$ NaBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	6 0 0
BaFBr : $10^{-3}$ NaCl : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	5 4 0
BaFBr : $10^{-3}$ NaI : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	5 7 0
BaFCQ : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	1 0 0
BaFCQ : $10^{-3}$ NaCl : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	2 5 0
BaFCQ : $10^{-3}$ NaBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	2 8 0
BaFCQ : $10^{-3}$ NaI : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	2 7 0
BaFBr : 0.3NaBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	5 1 0
BaFBr : 1.2NaBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	3 6 0
BaFBr : 2.4NaBr : $10^{-3}$ Eu $^{2+}$	2 1 0

## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明の放射線像変換方法に使用されるBaFBr・ $10^{-3}$ NaBr :  $10^{-3}$ Eu $^{2+}$ 蛍光体の励起スペクトルおよび輝尽による発光スペクトルである。

第3図および第4図はBaFBr・xNaBr :  $10^{-3}$ Eu $^{2+}$ およびBaFCQ・xNaBr :  $10^{-3}$ Eu $^{2+}$ 蛍光体におけるNaBr量x値と輝尽による発光輝度との関係を示すグラフである。

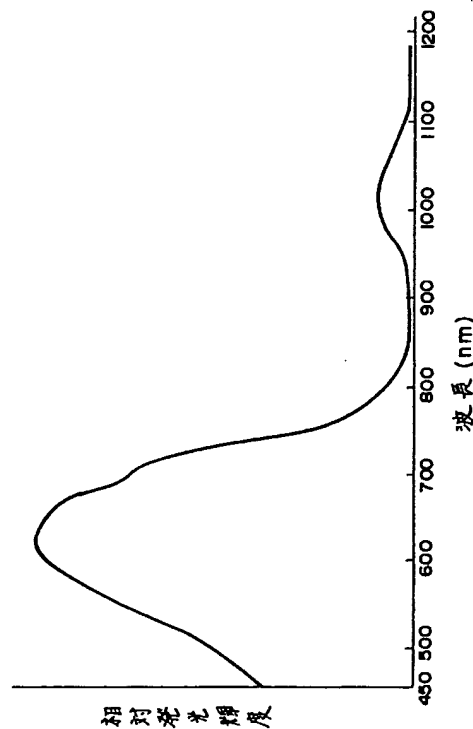
第5図は本発明の放射線像変換方法の概略説明図である。

11…放射線発生装置、12…被写体、13…放射線像変換パネル、14…光源、15…光電変換装置、16…画像再生装置、17…画像表示装置、18…フィルター。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

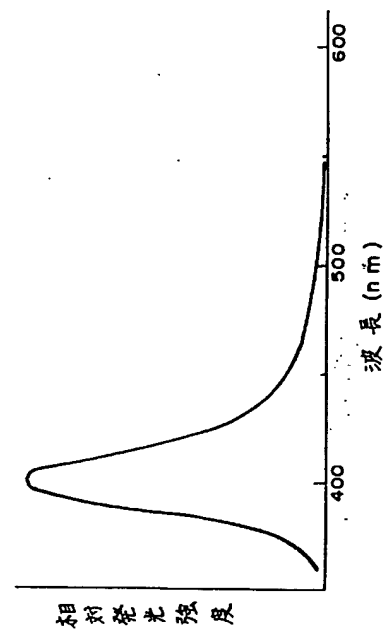
2 7

第 1 図

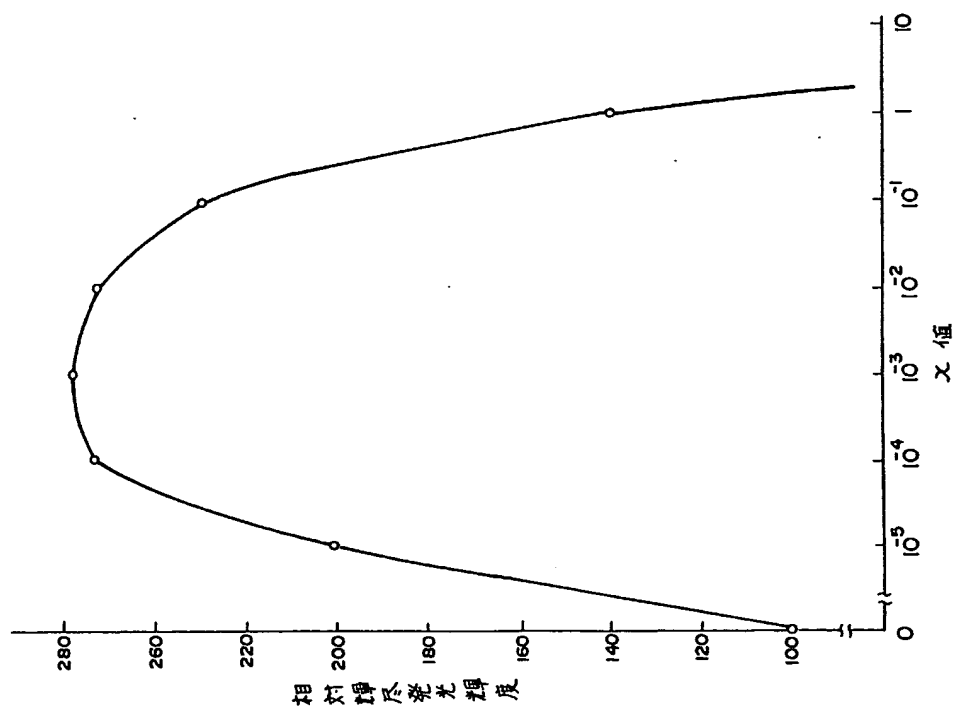


2 8

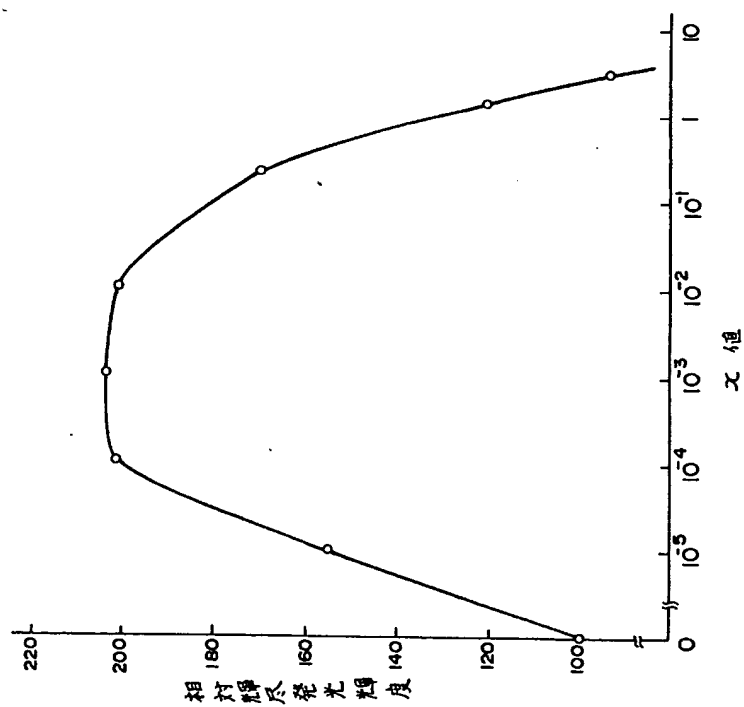
第 2 図



第 4 図



第 3 図



第 5 図

